

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

PAT-NO: JP02001139937A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001139937 A  
TITLE: LIQUID FOR POLISHING METAL AND  
METHOD FOR POLISHING METAL  
PUBN-DATE: May 22, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
UCHIDA, TAKESHI	N/A
KAMIGATA, YASUO	N/A
TERASAKI, HIROKI	N/A
KURATA, YASUSHI	N/A
IGARASHI, AKIKO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HITACHI CHEM CO LTD	N/A

APPL-NO: JP11321721

APPL-DATE: November 11, 1999

INT-CL (IPC): C09K003/14, B24B037/00 , C09K013/00 ,  
C09K013/04 , H01L021/304

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a metal-polishing liquid which can express a high polishing rate ration (Ta/Cu, TaN/Cu) of tantalum, tantalum nitride and copper, enables high flattening and dishing quantity reduction, and enables the formation of a highly reliable metal film embedded pattern, and to provide a

method for polishing with the metal-polishing liquid.

SOLUTION: This polishing liquid for metal contains a metal oxide, an aromatic ring-containing monobasic acid and water, has a pH value of

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-139937

(P2001-139937A)

(43) 公開日 平成13年5月22日 (2001.5.22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 9 K 3/14	5 5 0	C 0 9 K 3/14	5 5 0 Z 3 C 0 5 8 5 5 0 D
B 2 4 B 37/00		B 2 4 B 37/00	H
C 0 9 K 13/00		C 0 9 K 13/00	
13/04		13/04	

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-321721

(22) 出願日 平成11年11月11日 (1999. 11. 11)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 内田 剛

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式  
会社総合研究所内

(72) 発明者 上方 康雄

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式  
会社総合研究所内

(74) 代理人 100071559

弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属用研磨液及び研磨方法

(57) 【要約】

【課題】 タンタル、窒化タンタルと銅の高い研磨速度比 (Ta/Cu、Ta<sub>2</sub>N/Cu) を発現し、高平坦化及びディッシング量低減を可能とし、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を可能とする金属研磨液及びそれを用いた研磨方法を提供する。

【解決手段】 金属の酸化剤、芳香環含有一塩基酸及び水含有し、pHが3以下であり、かつ金属の酸化剤の濃度が0.01～3重量%である金属用研磨液。研磨定盤の研磨布に前記の金属用研磨液を供給しながら、被研磨膜を有する基板を研磨布に押圧した状態で研磨定盤と基板を相対的に動かすことによって被研磨膜を研磨する研磨方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属の酸化剤、芳香環含有一塩基酸及び水を含有し、pHが3以下であり、かつ金属の酸化剤の濃度が0.01～3重量%である金属用研磨液。

【請求項2】 金属表面に対する保護膜形成剤をさらに含む請求項1に記載の金属用研磨液。

【請求項3】 水溶性ポリマをさらに含む請求項1または請求項2に記載の金属用研磨液。

【請求項4】 砥粒をさらに含む請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項5】 芳香環含有一塩基酸が、安息香酸、マンデル酸、没食子酸及びそれらのアンモニウム塩より選ばれた少なくとも1種である請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項6】 金属の酸化剤が、過酸化水素、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸及びオゾン水から選ばれる少なくとも1種である請求項1ないし請求項5のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項7】 保護膜形成剤が、含窒素化合物及びその塩、メルカプタン、グルコース及びセルコースから選ばれた少なくとも1種である請求項2ないし請求項6のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項8】 水溶性ポリマが、ポリアクリル酸もしくはその塩、ポリメタクリル酸もしくはその塩、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンからなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項3ないし請求項7のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項9】 水溶性ポリマの重量平均分子量が500以上の重量平均分子量が異なる少なくとも2種以上を用いる請求項3ないし請求項8のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項10】 砥粒が、平均粒径100nm以下のコロイダルシリカまたはコロイダルアルミナである請求項4ないし請求項9のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項11】 研磨される金属膜が、銅及び銅合金のバリア層である請求項1ないし請求項10のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項12】 バリア層が、タンタル、窒化タンタル、タンタル合金、その他のタンタル合金である請求項11に記載の金属用研磨液。

【請求項13】 研磨定盤の研磨布に請求項1ないし請求項12のいずれかに記載の金属用研磨液を供給しながら、被研磨膜を有する基板を研磨布に押圧した状態で研磨定盤と基板を相対的に動かすことによって被研磨膜を研磨する研磨方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特に半導体デバイスの配線工程における金属用研磨液及びそれを用いた研磨方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、半導体集積回路（以下LSIと記す）の高集積化、高性能化に伴って新たな微細加工技術が開発されている。化学機械研磨（以下CMPと記す）法もその一つであり、LSI製造工程、特に多層配線形成工程における層間絶縁膜の平坦化、金属プラグ形成、埋め込み配線形成において頻繁に利用される技術である。この技術は、例えば米国特許第4944836号に開示されている。

10 【0003】また、最近ではLSIを高性能化するために、配線材料として銅合金の利用が試みられている。しかし、銅合金は従来のアルミニウム合金配線の形成で頻繁に用いられたドライエッチング法による微細加工が困難である。そこで、あらかじめ溝を形成してある絶縁膜上に銅合金薄膜を堆積して埋め込み、溝部以外の銅合金薄膜をCMPにより除去して埋め込み配線を形成する、いわゆるダマシン法が主に採用されている。この技術は、例えば特開平2-278822号公報に開示されている。

20 【0004】金属のCMPの一般的な方法は、円形の研磨定盤（プラテン）上に研磨布（パッド）を貼り付け、研磨布表面を金属用研磨液で浸し、基板の金属膜を形成した面を押し付けて、その裏面から所定の圧力（以下研磨圧力と記す）を加えた状態で研磨定盤を回し、研磨液と金属膜の凸部との機械的摩擦によって凸部の金属膜を除去するものである。

30 【0005】CMPに用いられる金属用研磨液は、一般には酸化剤及び固体砥粒からなっており必要に応じてさらに酸化金属溶解剤、保護膜形成剤が添加される。まず酸化によって金属膜表面を酸化し、その酸化層を固体砥粒によって削り取るのが基本的なメカニズムと考えられている。凹部の金属表面の酸化層は研磨布にあまり触れず、固体砥粒による削り取りの効果が及ばないので、CMPの進行とともに凸部の金属層が除去されて基体表面は平坦化される。この詳細についてはジャーナル・オブ・エレクトロケミカルソサエティ誌（Journal of Electrochemical Society）の第138巻11号（1991年発行）の3460～3464頁に開示されている。

40 【0006】CMPによる研磨速度を高める方法として酸化金属溶解剤を添加することが有効とされている。固体砥粒によって削り取られた金属酸化物の粒を研磨液に溶解させてしまうと固体砥粒による削り取りの効果が増すためであると解釈できる。但し、凹部の金属膜表面の酸化層も溶解（以下エッチングと記す）されて金属膜表面が露出すると、酸化剤によって金属膜表面がさらに酸化され、これが繰り返されると凹部の金属膜のエッチングが進行してしまい、平坦化効果が損なわれることが懸念される。これを防ぐためにさらに保護膜形成剤が添加される。酸化金属溶解剤と保護膜形成剤の効果のバランスを取ることが重要であり、凹部の金属膜表面の酸化層

はあまりエッチングされず、削り取られた酸化層の粒が効率良く溶解されCMPによる研磨速度が大きいことが望ましい。

【0007】このように酸化金属溶解剤と保護膜形成剤を添加して化学反応の効果を加えることにより、CMP速度（CMPによる研磨速度）が向上すると共に、CMPされる金属層表面の損傷（ダメージ）も低減される効果が得られる。

【0008】しかしながら、従来の固体砥粒を含む金属用研磨液を用いてCMPによる埋め込み配線形成を行う場合には、（1）埋め込まれた金属配線の表面中央部分が等方的に腐食されて皿の様に窪む現象（以下ディッシングと記す）の発生、（2）固体砥粒に由来する研磨傷（スクラッチ）の発生、（3）研磨後の基体表面に残留する固体砥粒を除去するための洗浄プロセスが複雑であること、（4）固体砥粒そのものの原価や廃液処理に起因するコストアップ等の問題が生じる。

【0009】ディッシングや研磨中の銅合金の腐食を抑制し、信頼性の高いLSI配線を形成するために、グリシン等のアミノ酢酸又はアミド硫酸からなる酸化金属溶解剤及びBTA（ベンゾトリアゾール）を含有する金属用研磨液を用いる方法が提唱されている。この技術は例えば特開平8-83780号公報に記載されている。

【0010】銅または銅合金のダマシシ配線形成やタングステン等のプラグ配線形成等の金属埋め込み形成においては、埋め込み部分以外に形成される層間絶縁膜である二酸化シリコン膜の研磨速度も大きい場合には、層間絶縁膜ごと配線の厚みが薄くなるシンニングが発生する。その結果、配線抵抗の増加やパターン密度等により抵抗のばらつきが生じるために、研磨される金属膜に対して二酸化シリコン膜の研磨速度が十分小さい特性が要求される。そこで、酸の解離により生ずる陰イオンにより二酸化シリコンの研磨速度を抑制することにより、研磨液のpHを $pK_a - 0.5$ よりも大きくする方法が提唱されている。この技術は、例えば特許第2819196号公報に記載されている。

【0011】一方、配線の銅或いは銅合金等の下層には、層間絶縁膜中への銅拡散防止のためにバリア層として、タンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物等が形成される。したがって、銅或いは銅合金を埋め込み配線部分以外では、露出したバリア層をCMPにより取り除く必要がある。しかし、これらのバリア層導体膜は、銅或いは銅合金に比べ硬度が高いために、銅または銅合金用の研磨材料の組み合わせでは十分なCMP速度が得られない場合が多い。そこで、銅或いは銅合金を研磨する第1工程と、バリア層導体を研磨する第2工程からなる2段研磨方法が検討されている。

【0012】銅或いは銅合金を研磨する第1工程と、バリア層を研磨する第2工程からなる2段研磨方法では、

被研磨膜の硬度や化学的性質が異なるために、研磨液のpH、砥粒及び添加剤等の組成物について、かなり異なる性質のものが検討されている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】バリア層研磨においては、研磨液のpHが3より大きいとタンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物の研磨速度が小さい。一方、研磨液のpHが3より小さいと銅或いは銅合金の研磨速度が大きくなる。そのため、バリア層研磨時のタンタル、窒化タンタルと銅の研磨速度比（ $Ta/Cu$ 、 $TaN/Cu$ ）が小さいという問題があった。本発明は、タンタル、窒化タンタルと銅の高い研磨速度比（ $Ta/Cu$ 、 $TaN/Cu$ ）を発現し、高平坦化及びディッシング量低減を可能とし、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を可能とする金属研磨液及びそれを用いた研磨方法を提供するものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、（1）金属の酸化剤、芳香環含有一塩基酸及び水を含有し、pHが3以下であり、かつ金属の酸化剤の濃度が0.01～3重量%である金属用研磨液である。（2）金属表面に対する保護膜形成剤をさらに含む上記（1）に記載の金属用研磨液、（3）水溶性ポリマをさらに含む上記（1）または（2）に記載の金属用研磨液、（4）砥粒をさらに含む上記（1）ないし（3）のいずれかに記載の金属用研磨液、（5）芳香環含有一塩基酸が、安息香酸、マンデル酸、アセトフェン酸及びそれらのアンモニウム塩より選ばれた少なくとも1種である上記（1）ないし（4）のいずれかに記載の金属用研磨液、（6）金属の酸化剤が、過酸化水素、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸及びオゾン水から選ばれる少なくとも1種である上記

（1）ないし（5）のいずれかに記載の金属用研磨液、（7）保護膜形成剤が、含窒素化合物及びその塩、メルカプタン、グルコース及びセルロースから選ばれた少なくとも1種である上記（2）ないし（6）のいずれかに記載の金属用研磨液、（8）水溶性ポリマが、ポリアクリル酸もしくはその塩、ポリメタクリル酸もしくはその塩、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンからなる群から選ばれた少なくとも1種である上記（3）ないし（7）のいずれかに記載の金属用研磨液、（9）水溶性ポリマの重量平均分子量が500以上の重量平均分子量が異なる少なくとも2種以上を用いる上記（3）ないし（8）のいずれかに記載の金属用研磨液、（10）砥粒が、平均粒径100nm以下のコロイダルシリカまたはコロイダルアルミナである上記（4）ないし（9）のいずれかに記載の金属用研磨液、（11）研磨される金属膜が、銅及び銅合金のバリア層である上記（1）ないし（10）のいずれかに記載の金属用研磨液、（12）バリア層が、タンタル、窒化タンタル、タンタル合金、その他のタンタル合金である

上記(11)に記載の金属用研磨液である。本発明は、(13)研磨定盤の研磨布に上記(1)ないし(12)のいずれかに記載の金属用研磨液を供給しながら、被研磨膜を有する基板を研磨布に押圧した状態で研磨定盤と基板を相対的に動かすことによって被研磨膜を研磨する研磨方法である。

#### 【0015】

【発明の実施の形態】本発明の金属用研磨液は、金属の酸化剤、芳香環含有一塩基酸、及び水を含有する。本発明における金属の酸化剤としては、過酸化水素、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸及びオゾン水から選ばれる少なくとも1種が好ましい。本発明における芳香環含有一塩基酸は、安息香酸、ニコチン酸、マンデル酸、没食子酸及びそれらのアンモニウム塩より選ばれた少なくとも1種である。本発明における金属用研磨液は、さらに保護膜形成剤を含有することができる。保護膜形成剤は金属表面に保護膜を形成するもので、保護膜形成剤としては、含窒素化合物及びその塩、メルカプタン、グルコース及びセルロースから選ばれた少なくとも一種が好ましい。本発明における金属用研磨液は、さらに水溶性ポリマを含有することができる。水溶性ポリマとしては、多糖類、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸エステル及びその塩、及びビニル系ポリマから選ばれる少なくとも一種が好ましい。本発明における金属用研磨液は、さらに砥粒を含有することができる。砥粒としては、シリカ、アルミナ、セリア、チタニア、ジルコニア、ゲルマニアから選ばれる少なくとも1種が好ましく、平均粒径100nm以下のコロイダルシリカまたはコロイダルアルミナであることが好ましい。本発明において研磨される金属膜は、銅及び銅合金のバリア層であり、バリア層は、タンタル、窒化タンタル、タンタル合金、その他のタンタル合金である。本発明の研磨方法は、銅または銅合金及びそのバリア層を含む面を研磨する研磨方法であると好ましく、研磨定盤の研磨布上に前記の金属用研磨液を供給しながら、被研磨膜を有する基板を研磨布に押圧した状態で研磨定盤と基板を相対的に動かすことによって被研磨膜を研磨することができる。

【0016】本発明では、酸化金属溶解剤として芳香環含有一塩基酸を用いることによりタンタル、窒化タンタルと銅の高い研磨速度比( $Ta/Cu$ 、 $TaN/Cu$ )を発現する金属用研磨液とそれを用いた基板の研磨方法を提供することができる。本発明の金属用研磨液は、金属の酸化剤、芳香環含有一塩基酸、及び水を含有する研磨液であり、pHが3以下であり、かつ酸化剤の濃度が0.01~3重量%になるように調整する。必要に応じて、保護膜形成剤、水溶性ポリマ、砥粒を添加してもよい。本発明における金属用研磨液のpHは、3を超えて大きいとタンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物のCMP速度が小さくなる。pHは酸の添加量により調整することができる。また、アン

モニア、水酸化ナトリウム、テトラメチルアンモニウムハイドライド等のアルカリ成分の添加によっても調整可能である。本発明者等は、酸化金属溶解剤として芳香環含有一塩基酸を用いることにより、pHが3より小さい研磨液を用いた研磨における銅或いは銅合金の研磨速度を低減し、pHが3以下の研磨液を用いたバリア層研磨時のタンタル、窒化タンタルの高い研磨速度と銅の低い研磨速度の両立、すなわちタンタル、窒化タンタルと銅の高い研磨速度比( $Ta/Cu$ 、 $TaN/Cu$ )の発現が可能となることを見出した。本発明は、タンタル、窒化タンタルと銅の高い研磨速度比( $Ta/Cu$ 、 $TaN/Cu$ )を発現し、高平坦化及びディッシング量低減を可能とし、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を可能とする金属用研磨液及びそれを用いた研磨方法を提供するものである。

【0017】本発明においては、表面に二酸化シリコンの凹部を有する基板上にバリア層及び銅或いは銅合金(銅/クロム等)を含む金属膜を形成・充填する。この基板をまず銅或いは銅合金/バリア層の研磨速度比が十分大きい銅または銅合金用の研磨液を用いてCMPすると、基体の凸部のバリア層が表面に露出し、凹部に銅或いは銅合金膜が残された所望の導体パターンが得られる。本発明の金属用研磨液は、金属の酸化剤、芳香環含有一塩基酸及び水を含有する研磨液であり、pHが3以下であり、適用するプロセスの絶縁層部分、バリア層上の銅或いは銅合金残存程度に応じて酸化剤の濃度を調整する。必要に応じて、保護膜形成剤、水溶性ポリマ、砥粒を添加してもよい。

【0018】本発明における金属用研磨液は、金属の酸化剤の濃度が0.15重量%付近でタンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物のCMP速度が極大になる。酸化剤によりタンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物等の導体膜表面に、機械的に研磨されやすい一次酸化層が形成され、高いCMP速度が得られる。一般にpHが3より小さい場合には、銅及び銅合金膜のエッチング速度が大きくなり、ディッシング等が発生し易くなるだけでなく、タンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物等の導体膜表面に、一次酸化層よりも研磨されにくい二次酸化層が形成されるためにCMP速度が低下する。酸化剤の濃度が0.01重量%未満であると、酸化層が十分形成されないためにCMP速度が小さくなり、タンタル膜の剥離等が発生することもある。

【0019】本発明における金属用研磨液の金属の酸化剤は、水溶性ポリマを含有する場合には、濃度が0.01~1.5重量%であると好ましい。水溶性ポリマは、タンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物或いはその酸化膜表面に吸着するために、高いCMP速度が得られる酸化剤濃度範囲が小さくなる。また、水溶性ポリマは、特に窒化タンタルや窒化チ

タン等の窒化合物膜の表面に吸着し易いために、窒化タンタルや窒化チタン等の窒化合物膜のCMP速度が小さくなる。一方、水溶性ポリマは、金属の表面保護膜形成効果を有し、ディッシングやエロージョン等の平坦化特性を向上させる。金属の酸化剤としては、過酸化水素( $H_2O_2$ )、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸、オゾン水等が挙げられ、その中でも過酸化水素が特に好ましい。基板が集積回路用素子を含むシリコン基板である場合、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物などによる汚染は望ましくないため、不揮発成分を含まない酸化剤が望ましい。但し、オゾン水は組成の時間変化が激しいので過酸化水素が最も適している。但し、適用対象の基体が半導体素子を含まないガラス基板などである場合は不揮発成分を含む酸化剤であっても差し支えない。

【0020】芳香環含有一塩基酸としては、安息香酸、サリチル酸、ニコチン酸、マンデル酸、没食子酸及びそれらのアンモニウム塩が挙げられ、その中でも安息香酸、マンデル酸、没食子酸及びそれらのアンモニウム塩が好ましい。これらはpHが3より小さい研磨液を用いた研磨時のCMP速度及びエッチング速度を効果的に抑制できるという点で好適である。

【0021】本発明の金属用研磨液には、保護膜形成剤を添加しても良い。保護膜形成剤は、以下の群から選ばれたものが好適である。アンモニア；ジメチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、プロピレンジアミン、エチレンジアミンテトラ酢酸(EDTA)、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム及びキトサン等のアンモニア及びアルキルアミン；グリシン、L-アラニン、 $\beta$ -アラニン、L-2-アミノ酪酸、L-ノルバリン、L-バリン、L-ロイシン、L-ノルロイシン、L-イソロイシン、L-アロイソロイシン、L-フェニルアラニン、L-アロリン、サルコシン、L-オルニチン、L-リシン、タウリン、L-セリン、L-トレオニン、L-アロトレオニン、L-ホモセリン、L-チロシン、3,5-ジヨード-L-チロシン、 $\beta$ -(3,4-ジヒドロキシフェニル)-L-アラニン、L-チロキシン、4-ヒドロキシ-L-アロリン、L-シスチン、L-メチオニン、L-エチオニン、L-ランチオニン、L-シスタチオニン、L-シスチン、L-シスチン酸、L-アスパラギン酸、L-グルタミン酸、S-(カルボキシメチル)-L-シスチン、4-アミノ酪酸、L-アスパラギン、L-グルタミン、アザセリン、L-アルギニン、L-カナバニン、L-シトルリン、 $\delta$ -ヒドロキシ-L-リシン、クレアチン、L-キヌレニン、L-ヒスチジン、1-メチル-L-ヒスチジン、3-メチル-L-ヒスチジン、エルゴチオネイン、L-トリプトファン、アクチノマイシンC1、アバミン、アンギオテンシン1、アンギオテンシン11及びアンチバイン等のアミノ酸；ジチゾン、クプロイン(2,2'-ビキノ

リン)、ネオクプロイン(2,9-ジメチル-1,10-フェナントロリン)、バソクプロイン(2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン)及びキュベラゾン(ビスシクロヘキサノンオキサリルヒドラゾン)等のイミン；ベンズイミダゾール-2-チオール、トリアジンジチオール、トリアジントリチオール、2-[2-(ベンゾチアゾリル)チオプロピオン酸、2-[2-(ベンゾチアゾリル)チオブチル酸、2-メルカプトベンゾチアゾール)、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、3-アミノ-1H-1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、1-ジヒドロキシアロピルベンゾトリアゾール、2,3-ジカルボキシアロピルベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4-カルボキシル(-1H-)ベンゾトリアゾール、4-カルボキシル(-1H-)ベンゾトリアゾールメチルエステル、4-カルボキシル(-1H-)ベンゾトリアゾールブチルエステル、4-カルボキシル(-1H-)ベンゾトリアゾールオクチルエステル、5-ヘキシルベンゾトリアゾール、[1,2,3-ベンゾトリアゾリル-1-メチル][1,2,4-トリアゾリル-1-メチル][2-エチルヘキシル]アミン、トリルトリアゾール、ナフトトリアゾール、ビス[(1-ベンゾトリアゾリル)メチル]ホスホン酸等のアゾール；ノニルメルカプタン及びドデシルメルカプタン等のメルカプタン；並びにグルコース、セルロース等が挙げられる。その中でもキトサン、エチレンジアミンテトラ酢酸、L-トリプトファン、キュベラゾン、トリアジンジチオール、ベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4-カルボキシル(-1H-)ベンゾトリアゾールブチルエステル、トリルトリアゾール、ナフトトリアゾールが高いCMP速度と低いエッチング速度を両立する上で好ましい。

【0022】本発明の金属用研磨液には、水溶性ポリマを添加しても良い。水溶性ポリマとしては、以下の群から選ばれたものが好適である。アルギン酸、ペクチン酸、カルボキシメチルセルロース、寒天、カードラン及びプルラン等の多糖類；グリシンアンモニウム塩及びグリシナトリウム塩等のアミノ酸塩；ポリアスパラギン酸、ポリグルタミン酸、ポリリシン、ポリリンゴ酸、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸アンモニウム塩、ポリメタクリル酸ナトリウム塩、ポリアミド酸、ポリマレイン酸、ポリイタコン酸、ポリフマル酸、ポリ(p-スチレンカルボン酸)、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリアクリル酸ナトリウム塩、ポリアクリルアミド、アミノポリアクリルアミド、ポリアミド酸、ポリアミド酸アンモニウム塩、ポリアミド酸ナトリウム塩及びポリグリオキシル酸等のポリカルボン酸及びその塩；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン及びポリアクロレイン等のビニル系ポリマ等が挙げられ



る。但し、適用する基板が半導体集積回路用シリコン基板などの場合はアルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物等による汚染は望ましくないため、酸もしくはそのアンモニウム塩が望ましい。基板がガラス基板等である場合はその限りではない。中でもベクチン酸、寒天、ポリリンゴ酸、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリメタクリル酸アンモニウム塩、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドン、それらのエステル及びそれらのアンモニウム塩が好ましい。

【0023】本発明の金属用研磨液には、砥粒を添加しても良い。砥粒としては、シリカ、アルミナ、セリア、チタニア、ジルコニア、ゲルマニア、炭化珪素等の無機物砥粒、ポリスチレン、ポリアクリル、ポリ塩化ビニル等の有機物砥粒のいずれでもよいが、研磨液中での分散安定性が良く、CMPにより発生する研磨傷（スクラッチ）の発生数の少ない、平均粒径が100nm以下のコロイダルシリカまたはコロイダルアルミナが好ましい。平均粒径は、バリア層の研磨速度がより大きくなり、二酸化シリコンの研磨速度がより小さくなる20nm以下がより好ましい。コロイダルシリカはシリコンアルコキシドの加水分解または珪酸ナトリウムのイオン交換による製造方法が知られており、コロイダルアルミナは硝酸アルミニウムの加水分解による製造方法が知られている。

【0024】本発明を適用する金属膜としては、銅または銅合金のバリア層であり、タンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物からなる。

【0025】金属の酸化剤成分の配合量は、金属の酸化剤、芳香環含有一塩基酸及び水の総量100gに対して、0.003~0.7molとすることが好ましく、0.03~0.5molとすることがより好ましく、0.2~0.3molとすることが特に好ましい。この配合量が、0.003mol未満では、金属の酸化が不十分でCMP速度が低く、0.7molを超えると、研磨面に荒れが生じる傾向がある。

【0026】本発明における芳香環含有一塩基酸（酸化金属溶解剤成分）の配合量は、金属の酸化剤、芳香環含有一塩基酸及び水の総量100gに対して0.0001~0.005molとすることが好ましく、0.0005~0.0025molとすることがより好ましく、0.0005~0.0015molとすることが特に好ましい。この配合量が0.005molを超えると、エッチングの抑制が困難となる傾向がある。

【0027】本発明では保護膜形成剤を添加することもできる。保護膜形成剤の配合量は、全重量100gに対して0.0001~0.05molとすることが好ましく、0.0003~0.005molとすることがより好ましく、0.0005~0.0035molとすることが特に好ましい。この配合量が0.0001mol未満

では、エッチングの抑制が困難となる傾向があり、0.05molを超えるとCMP速度が低くなってしまう傾向がある。

【0028】本発明では水溶性ポリマを添加することもできる。水溶性ポリマの配合量は、全重量に対して0.001~0.3重量%とすることが好ましく0.003~0.1重量%とすることがより好ましく0.01~0.08重量%とすることが特に好ましい。この配合量が0.001重量%未満では、エッチング抑制において保護膜形成剤との併用効果が現れない傾向があり0.3重量%を超えるとCMP速度が低下してしまう傾向がある。水溶性ポリマの重量平均分子量は500以上とすることが好ましく、1500以上とすることがより好ましく5000以上とすることが特に好ましい。重量平均分子量の上限は特に規定するものではないが、溶解性の観点から500万以下である。重量平均分子量が500未満では高いCMP速度が発現しない傾向にある。本発明では、水溶性ポリマの重量平均分子量が500以上の重量平均分子量が異なる少なくとも2種以上を用いることが好ましい。同種の水溶性ポリマであっても、異種の水溶性ポリマであってもよい。

【0029】本発明では砥粒を添加することもできる。砥粒の配合量は、全重量に対して0.01~10重量%とすることが好ましく、0.05重量%~5重量%とすることがより好ましい。この配合量が0.01重量%未満では砥粒を含有する効果がなく、10重量%を超えるとCMPによる研磨面材料飽和し、それ以上加えても増加が見られない。

【0030】本発明の研磨方法は、研磨定盤の研磨布上に前記の金属用研磨液を供給しながら、被研磨膜を有する基板を研磨布に押圧した状態で研磨定盤と基板を相対的に動かすことによって被研磨膜を研磨する研磨方法である。研磨する装置としては、半導体基板を保持するホルダと研磨布（パッド）を貼り付けた（回転数が変更可能なモータ等を取り付けてある）定盤を有する一般的な研磨装置が使用できる。研磨布としては、一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質フッ素樹脂などが使用でき、特に制限がない。研磨条件には制限はないが、定盤の回転速度は基板が飛び出さないように200rpm以下の低回転が好ましい。被研磨膜を有する半導体基板の研磨布への押し付け圧力が9.8~98KPa（100~1000gf/cm<sup>2</sup>）であることが好ましく、CMP速度のウエハ面内均一性及びパターンの平坦性を満足するためには、9.8~49KPa（100~500gf/cm<sup>2</sup>）であることがより好ましい。研磨している間、研磨布には金属用研磨液をポンプ等で連続的に供給する。この供給量に制限はないが、研磨布の表面が常に研磨液で覆われていることが好ましい。研磨終了後の半導体基板は、流水中でよく洗浄後、スピンドライ等を用いて半導体基板上に付着した水滴を払い落としてから乾

乾燥させることが好ましい。

# 【0031】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

(金属用研磨液の作製) 酸0.4重量部に水69.8重量部を加えて溶解し、さらに過酸化水素水(試薬特級、30重量%水溶液)33.2重量部を加えて得られたものを金属用研磨液とした。また、ベンゾトリアゾール(BTA)を加える場合はBTA0.2重量部(固形分量)をBTA 1重量%水溶液の形で加え、水溶性ポリ\*

基体: 厚さ200nmのタンタル膜を形成したシリコン基板

厚さ100nmの窒化タンタル膜を形成したシリコン基板

厚さ1μmの二酸化シリコン膜を形成したシリコン基板

厚さ1μmの銅膜を形成したシリコン基板

研磨パッド: (IC1000(ロデール社製)) 独立気泡を持つ発泡ポリウレタン樹脂 研磨圧力: 24.5KPa (250gf/cm<sup>2</sup>)

基体と研磨定盤との相対速度: 18m/min (研磨品の評価)

CMP速度: 銅膜のCMP前後での膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。

エッチング速度: 攪拌した金属用研磨液(室温、25℃、攪拌100rpm)への浸漬前後の銅層膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。

ディッシング量: 二酸化シリコン中に深さ0.5μmの溝を形成して、公知のスパッタ法によってバリア層として厚さ50nmの窒化タンタル膜を形成し、同様にスパッタ法により銅膜を形成して公知の熱処理によって埋め込んだシリコン基板を用いて2段研磨を行い、触針式段差計で配線金属部幅100μm、絶縁膜部幅100μmが交互に並んだストライプ状パターン部の表面形状から、絶縁膜部に対する配線金属部の膜減り量を求めた。銅用の1段目研磨液としては、窒化タンタルに対する銅※

\*マを加える場合は0.05重量部(固形分量)を加え、砥粒を加える場合は1.0重量部を加えた。BTA、水溶性ポリマ及び砥粒を加える場合も金属用研磨液の総重量が103.4重量部となるように最初に加える水の重量部を調整した。各研磨液のpHは酸もしくはアンモニアで微調整していずれも2.5±0.5の範囲内になるようにした。

【0032】実施例1~10及び比較例1~2では、表1に記した酸を用い、上記の金属用研磨液を用いて、下記の研磨条件でCMPした。

(研磨条件)

※の研磨速度比が十分大きい銅または銅合金用の研磨液を使用して研磨した。1段目研磨後に、絶縁膜部にバリア層が露出した状態で測定したディッシング量が、50nmになるように基板サンプルを作製し、絶縁膜部でバリア層がなくなるまで2段研磨した。

シニング量: 上記ディッシング量評価用基板に形成された配線金属部幅4.5μm、絶縁膜部幅0.5μmが交互に並んだ総幅2.5mm幅のストライプ状パターン部の表面形状を触針式段差計により測定し、ストライプ状パターン周辺の絶縁膜フィールド部に対するパターン中央付近の絶縁膜部の膜減り量を求めた。1段目研磨後に、絶縁膜部にバリア層が露出した状態で測定したディッシング量が、20nmになるように基板サンプルを作製し、絶縁膜部でバリア層がなくなるまで2段研磨した。実施例1~10及び比較例1~2のCMPによる研磨速度及び研磨速度比を表1に示した。また、ディッシング量とシニング量を表2に示した。

【0033】

【表1】

項目	酸	過酸化水素 濃度(wt%)	BTA 濃度 (wt%)	砥粒	水溶性ポリマ (分子量MW)	CMP研磨速度 (nm/min)			
						(研磨速度比: /Cu)			
						Ta (Ta/Cu)	TaN (Ta/Cu)	Cu	SiO2
実施例1	安息香酸	0.15	0	なし	なし	4.1 (0.39)	4.8 (0.45)	10.6 (0.45)	0
実施例2	マンデル酸	3.0	0	なし	なし		1.9 (0.02)	2.5 (0.03)	91.2
実施例3	安息香酸	0.15	0.2	なし	なし	3.9 (1.34)	4.8 (1.67)	2.9	0
実施例4	安息香酸	3.0	0.2	なし	なし	2.0 (0.07)	2.6 (0.09)	27.6	0
実施例5	安息香酸	0.15	0.2	なし	なし	36.1	54.0	4.5	0.9

13								14	
例5	香酸			シカ		(8.02)	(12.00)		
実施	安息	1.5	0.2	コイダ	なし	25.3	45.2	10.4	1.3
例6	香酸			シカ		(2.43)	(4.35)		
実施	安息	3.0	0.2	コイダ	なし	10.6	17.6	13.0	1.3
例7	香酸			シカ		(0.82)	(1.35)		
実施	安息	0.15	0.2	コイダ	ポリアリル酸	24.5	35.2	5.0	1.0
例8	香酸			シカ	(3000)	(4.90)	(7.04)		
実施	安息	0.3	0.2	コイダ	ポリアリル酸	1.3	34.8	8.1	1.0
例9	香酸			シカ	(6000)	(0.16)	(4.30)		
実施	安息	3.0	0.2	コイダ	ポリアリル酸	1.1	7.3	16.5	1.4
例10	香酸			シカ	(11000)	(0.07)	(0.44)		
比較	シュウ	0.15	0.2	コイダ	なし	36.5	47.9	20.5	0.9
例1	酸			シカ		(1.78)	(2.34)		
比較	コイ	0	0.2	ア	なし	49.2	53.4	11.6	3.5
例2	酸			アルミ		(4.24)	(4.60)		

【0034】

\* \* 【表2】

項目	実施 例1	実施 例2	実施 例3	実施 例4	実施 例5	実施 例6	実施 例7	実施 例8	実施 例9	実施 例10
ディッシング 量 (nm)	40	75	45	80	45	50	75	35	45	70
シニング 量 (nm)	20	40	20	35	30	35	45	30	30	45
項目	比較 例1	比較 例2								
ディッシング 量 (nm)	90	80								
シニング 量 (nm)	30	200								

【0035】比較例1に示したように芳香環を含まない酸であるシュウ酸を使用すると、実施例1に比べて銅のCMP速度（研磨速度）が高くなりバリア層／銅の研磨速度比が低くなる。また、比較例2に示すように酸化剤である過酸化水素をなしにしてα-アルミナを砥粒として用いると、実施例6に比べて銅のCMP速度（研磨速度）は変わらずバリア層／銅の研磨速度比が高くなるが、ディッシング量は大きく、絶縁膜SiO<sub>2</sub>の研磨速度が高いためシニング量も大きくなる。これらに対し、実施例1～10に示したように、芳香環含有一塩基酸を使用すると、pHが3以下と低いものにも関わらず、銅の※

※CMP速度を低くでき、バリア層の研磨速度及びバリア層／銅の研磨速度比は高く、絶縁膜の研磨速度及びシニング量は小さい研磨特性を発現できる。しかも、ディッシング量が小さく、高平坦化できる。

【0036】

40 【発明の効果】本発明の金属用研磨液は、酸化金属溶解剤として芳香環含有一塩基酸を用いることにより、タンタル、窒化タンタルと銅の高い研磨速度比（Ta/Cu、Ta<sub>2</sub>N/Cu）を発現し信頼性の高い埋め込みパターンを形成することができる。

## フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト'(参考)
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304	6 2 2 D
(72)発明者 寺崎 裕樹		(72)発明者 五十嵐 明子	
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式		茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式	
会社総合研究所内		会社総合研究所内	
(72)発明者 倉田 靖		F ターム(参考) 3C058 AA07 AA12 AC04 CB01 CB02	
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式		CB03 CB10 DA12 DA17	
会社総合研究所内			